Über
1, 3, 4 Äthyltoluylendiamin
und
einige Kondensationsprodukte desselben.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
hohen philosophischen Fakultät
der
kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen
von
Wilhelm Schilling
aus Frankfurt a. M.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1892.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. O. Fischer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, sowie Herrn Dr. M. Busch für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise erteilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0136

Einleitung.

Seit A. v. Baeyer zuerst gezeigt hat, dass die einkernigen Orthobisubstitutionsprodukte der aromatischen Reihe besonders leicht Kondensationen unter Ringschliessung eingehen und auf diese Weise aus einkernigen zwei- und mehrkernige Ringkomplexe erhalten werden können, sind die zweifach in Orthostellung substituierten Benzolderivade Gegenstand eingehenden Studiums geworden.

Als besonders reaktionsfähige Körper erwiesen sich die aromatischen Orthodiamine. Sie unterscheiden sich von den entsprechenden Verbindungen der Meta- und Parareihe durch ihre Fähigkeit, Kondensationsprodukte zu bilden, in welchen die beiden Stickstoffatome der orthoständigen Amidogruppen an ein oder zwei Kohlenstoffatome gebunden sind. Diese Verbindungen gehören teils zu den Amidinen, teils zu den Chinoxalinen und Phenazinen.

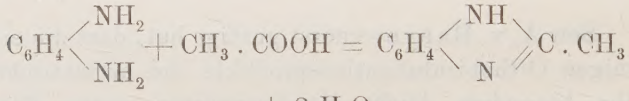
Die in nachstehender Arbeit verzeichneten Versuche gehören ebenfalls diesem Gebiete an. Sie beziehen sich speziell auf zwei neue Synthesen von Amidin- und Chinoxalinderivaten, zu welchen O. Fischer durch Einwirkung von Aldehyden[1]) sowie durch Einwirkung von Ketonalkoholen[2]) auf Orthodiamine und monosubstituierte

[1]) O. Fischer und L. Sieder, Berichte XXIII, 3800.

[2]) O. Fischer, Berichte XXIV, 719; O. Fischer und M. Busch, Berichte XXIV, 1870 und 2679.

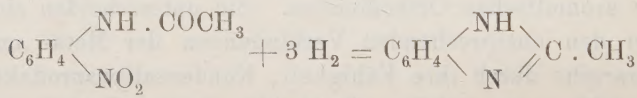
Orthodiamine gelangte. Es möge daher an dieser Stelle eine kurze Übersicht folgen über die wichtigsten Bildungsweisen der Anhydrobasen und Chinoxaline.

Die ersten Amidine oder Anhydrobasen wurden von Hobrecker und Hübner[1]) durch längeres Erhitzen von Orthodiaminen mit Carbonsäuren oder deren Anhydriten und Chloriden dargestellt. So erhält man z. B. aus Orthophenylendiamin und Essigsäure das Phenyläthenylamidin:



$$C_6H_4(NH_2)_2 + CH_3 . COOH = C_6H_4(NH)(N{=}C . CH_3) + 2\,H_2O.$$

Auch durch Reduktion der Säureanilide der Orthonitroaniline[2]) entstehen Anhydrobasen, die mit den aus Orthodiaminen und Carbonsäuren erhaltenen Basen identisch sind. Orthonitroacetanilid geht bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in das oben erwähnte Phenyläthenylamidin über:



$$C_6H_4(NH . COCH_3)(NO_2) + 3\,H_2 = C_6H_4(NH)(N{=}C . CH_3) + 3\,H_2O.$$

Ferner hat man in der von Ladenburg[3]) und Hinsberg[4]) angegebenen Methode, welche auf Kondensation der O-Diamine mit Aldehyden sowohl der aromatischen wie auch der aliphatischen Reihe beruht, eine bequeme Darstellungsweise von substituierten Anhydrobasen.

Hinsberg[5]) erklärt den Verlauf dieser Reaktion in folgender Weise. Zwei Moleküle Aldehyd vereinigen

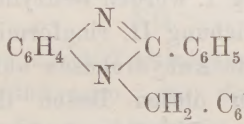
---

[1]) Berichte VIII, 677; X, 1123.
[2]) Hobrecker und Hübner, Ann. 209, 339.
[3]) Ladenburg, Berichte XI, 590.
[4]) O. Hinsberg, Berichte XX, 1585.
[5]) Berichte XX, 1585.

sich unter Wasseraustritt mit einem Molekül des Diamins, wobei zunächst Verbindungen entstehen, die dem Benzylidenanilin analog konstituiert sind:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COH\,.\,C_6H_5\\COH\,.\,C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}N=CH\,.\,C_6H_5\\N=CH\,.\,C_6H_5\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

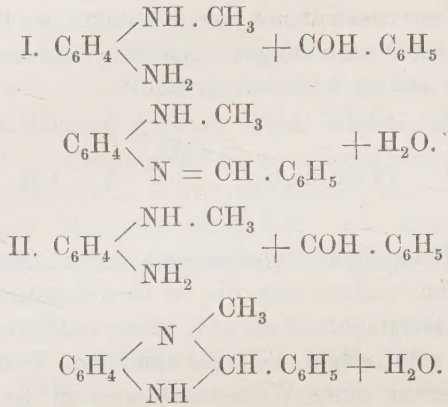
Diese Benzylidenverbindungen konnten indess nicht isoliert werden, sodass man die in vorstehender Formel angedeutete Atomlagerung als sehr wenig stabil annehmen muss. Sie geht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wanderung eines Wasserstoffatoms in die stabile Form der Anhydrobasen über:



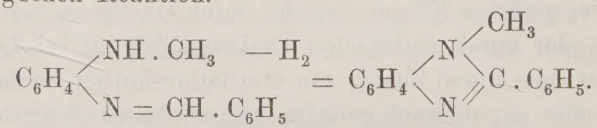
Ein Analogon zu der Reaktion von Ladenburg-Hinsberg bildet die in jüngster Zeit von O. Fischer ausgeführte Synthese, die, auf demselben Prinzipe beruhend wie jene, dem Chemiker ein vorzügliches Mittel zur Gewinnung substituierter Anhydrobasen bietet.

An Stelle der einfachen Orthodiamine treten hier am Stickstoff monosubstituierte Orthodiamine mit Aldehyden in Reaktion. Es entstehen hierbei unter Austritt von Wasser immer zunächst charakteristische, meist gelb bis rot gefärbte Körper, welche durch Oxydation an der Luft oder durch mehrfaches Umkrystallisieren bei Luftzutritt oder durch Zusatz von Oxydationsmitteln in farblose oder nur schwach gefärbte Anhydrobasen übergehen.

Die Bildung der ersten Kondensationsprodukte kann auf zweierlei Weise erklärt werden. Der Aldehydsauerstoff tritt entweder mit 2 Wasserstoffatomen der nicht substituierten Amidogruppe als Wasser aus, oder er vereinigt sich mit je einem Wasserstoffatom beider Amidgruppen:



Nach Gleichung I. würden Benzylidenverbindungen entstehen, nach Gleichung II. ringförmige Gebilde, die als zweifach hydrierte Anhydrobasen aufzufassen wären. Welche Konstitution diesen Basen thatsächlich entspricht — ob die Benzylidenformel oder die der hydrierten Anhydrobasen zutrifft — über diese Frage kann nicht direkt entschieden werden. Ihr Verhalten beim Kochen mit Mineralsäuren, durch welche sie meist in ihre Komponenten — Aldehyde und Basen — wieder gespalten werden, spricht zu Gunsten der Benzylidenverbindungen. Es wäre wohl möglich, dass solche Benzylidenkörper bei nachstehender Oxydation in die Anhydrobasen übergehen, analog dem Vorgange bei der Ladenburg-Hinsbergschen Reaktion.

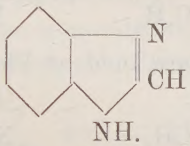


Über das Verhalten zweifach hydrierter Anhydrobasen ist noch wenig bekannt. Auch sind solche Basen bisher mit voller Sicherheit noch nicht dargestellt. Infolge dessen können auch die bei der Einwirkung von Aldehyden auf monosubstituierte Orthodiamine intermediär gebildeten Körper nicht ohne weiteres als hydrierte

Anhydrobasen angesprochen werden. Für diese Auffassung würde nur die leichte Oxydierbarkeit dieser Zwischenprodukte sprechen.

Die Frage nach der Konstitution derselben ist daher vorläufig unentschieden.

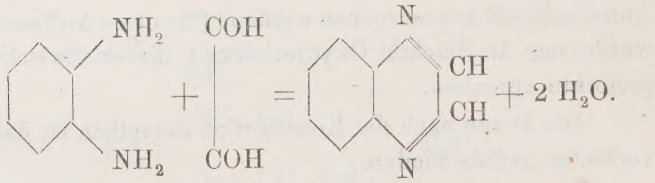
Die bisher besprochenen Reaktionen führen zu Basen, die neben einem Benzolkern noch einen fünfgliederigen Ring enthalten. Ihre Konstitution kann daher durch folgendes Chema ausgedrückt werden:



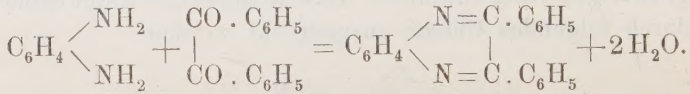
Sie entstehen durch Vereinigung der Orthodiamine mit solchen Verbindungen, die eine Carbonylgruppe enthalten (Carbonsäuren, Aldehyde).

Lässt man dagegen Orthodiamine mit Körpern in Reaktion treten, die durch zwei Carbonylgruppen in α-Stellung charakterisiert sind, so werden Basen gebildet, die, wie das Naphtalin, durch einen kondensierten Benzolkern ausgezeichnet sind und Chinoxaline genannt werden. Das Chinoxalin enthält gleich dem Pyrazin und Phenazin zwei N-Atome in der Parastellung eines sechsgliederigen Ringes und bildet gleichsam einen Übergang von ersterem zu letzterem, mit welchem es namentlich seinen Bildungsweisen nach viele Analogieen aufweist. Man bezeichnet daher auch alle drei Gruppen als Azine und das Chinoxalin als Chinazin, da es zum Chinolin in derselben Beziehung steht wie Pyrazin zum Pyridin.

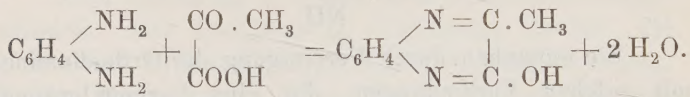
Die Chinoxalinverbindungen können leicht synthetisch durch Kondensation von Orthodiaminen mit α-Diketonverbindungen, wie α-Diketone, α-Ketonsäuren etc., gewonnen werden. So entsteht aus o-Phenylendiamin und Glyoxal die Stammsubstanz Chinoxalin:



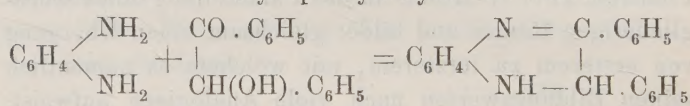
Benzil vereinigt sich mit o-Phenylendiamin zu Diphenylchinoxalin:

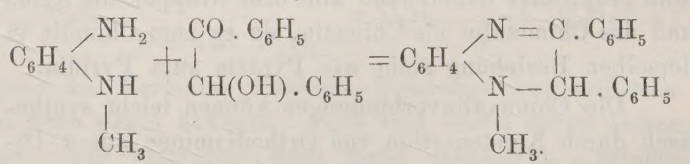


Brenztraubensäure und o-Phenylendiamin geben Methyloxychinoxalin:



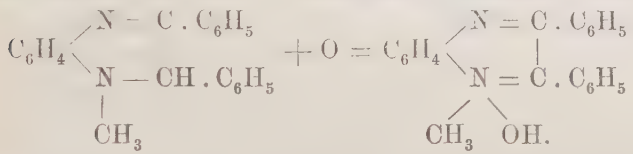
Gleich den α-Diketonen und α-Ketonsäuren reagieren nach den neuesten Untersuchungen von O. Fischer auch die α-Ketonalkohole sowohl mit den einfachen Orthodiaminen wie auch mit monosubstituierten Orthodiaminen unter Bildung von Dihydrochinoxalinen. So entsteht aus o-Phenylendiamin und Benzoin das Diphenyldihydrochinoxalin, aus N-Methyl-o-Phenylendiamin und Benzoin das N-Methyldiphenyldihydrochinoxalin:





Die Dihydrochinoxaline sind sauerstofffreie Basen, die sich leicht oxydieren lassen und mit koncentrierten Säuren schön rotgefärbte, durch Wasser leicht dissociier-

bare Salze bilden. Sie unterscheiden sich von den Chinoxalinen durch ihre lebhafte Farbe und die prächtige gelb- oder braungrüne Fluorescenz ihrer neutralen Lösungen. Die aus Orthodiaminen dargestellten Dihydrochinoxaline gehen bei der Oxydation durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen in die farblosen Chinoxaline über. Die bei der Einwirkung des Benzoins auf monosubstituierte Orthodiamine gewonnenen Basen gehen bei der Oxydation mit Eisenchlorid, wie O. Fischer und M. Busch[1]) gezeigt haben, in sauerstoffhaltige Basen über, die mit den von O. Witt[2]) aus monosubstituierten Orthodiaminen und Benzil erhaltenen Azoniumbasen identisch sind:



Die Azoniumbasen zeigen eine noch stärkere Fluorescenz als die Dihydrochinoxaline, unterscheiden sich jedoch von diesen dadurch, dass sie beständige Salze bilden, welche in neutraler wässeriger Lösung fluorescieren, aber auf Zusatz von Mineralsäuren diese Eigenschaft verlieren.

In dem experimentellen Teile dieser Arbeit werden die Resultate wiedergegeben, die bei der Einwirkung von aromatischen Aldehyden, sowie bei der Einwirkung von Benzoin und Benzil auf p-Äthyl-o-Toluylendiamin erhalten wurden.

---

[1]) O. Fischer und M. Busch, Berichte XXIV, 1870.
[2]) O. Witt, Berichte XX, 1183.

Experimenteller Teil.

p-Äthyl-o-Toluylendiamin.

$$C_6H_3.(CH_3)\begin{cases}NH_2\\ NH.C_2H_5.\end{cases}$$

Dasselbe wurde aus dem m-Nitro-p-Toluidin nach der allgemeinen Darstellungsweise der Diamine aus Nitroamidoverbindungen erhalten. Zur Einführung der Äthylgruppe wurden 20 g des Ausgangsmaterials mit der berechneten Menge Jodäthyl im Einschussrohr im Wasserbad mehrere Stunden lang erhitzt. Hierbei entsteht zunächst das jodwasserstoffsaure Salz des m-Nitro-p-Äthyltoluidins. Die Jodwasserstoffsäure wurde mit Natronlauge neutralisiert und die freie Base mit Äther aufgenommen. Da nun die Möglichkeit vorhanden war, dass bei dem Äthylierungsprozess ein Teil des m-Nitro-p-Toluidins unverändert blieb und dass neben der sekundären Base, m-Nitro-p-Äthyltoluidin, auch die tertiäre Diäthylbase entstehen konnte, so war es notwendig, die drei Körper auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen salpetrige Säure von einander zu trennen. Zu diesem Zwecke wurde die ätherische Lösung mit Salzsäure unterschichtet und mit Natriumnitrit versetzt, wobei das m-Nitro-p-Äthyltoluidin in das Nitrosamin überging und im Äther gelöst blieb, während das primäre und tertiäre Amin in die Diazoverbindung beziehungsweise Nitrosoverbindung übergingen und in Form ihrer Chlorhydrate von der Salzsäure aufgenommen wurden. Die ätherische Lösung wurde alsdann abgehoben, mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Ätzkali getrocknet. Beim langsamen Verdunsten des Äthers krystallisierte das Ni-

trosamin in schönen roten Nadeln aus, welche durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in das p-Äthyl-o-Toluylendiamin übergeführt wurden.

Das p-Äthyl-o-Toluylendiamin ist bereits vor einigen Jahren von Gattermann[1]) dargestellt und beschrieben worden.

Es krystallisiert in grossen weissen Blättern, ist wie die meisten Diamine sehr empfindlich gegen Luft und Licht und färbt sich unter dem Einfluss derselben dunkelviolett bis schwarz.

Die Base ist in den meisten organischen Lösungsmitteln so ausserordentlich leicht löslich, dass sie, abgesehen von der oben erwähnten grossen Zersetzlichkeit, nur unter bedeutenden Verlusten aus denselben umkrystallisiert werden kann. Dagegen ist sie schwer löslich in Schwefelwasserstoffwasser, aus welchem sie nach den Angaben Gattermanns umkrystallisiert und in grossen weissen Blättern vom Schmelzpunkt 55° erhalten wurde.

Salzsaures p-Äthyl-o-Toluylendiamin.

$C_9H_{14}N_2 . HCl$.

2 g Base wurden in Äther gelöst und zu dieser Lösung alkoholische Salzsäure gegeben. Nach einiger Zeit schied sich das Chlorhydrat in Gestalt schwach rot gefärbter, zu Rosetten vereinigter Krystalle aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, resultierte ein rein weisses Produkt vom Schmelzpunkt 176°.

Der Analyse zufolge liegt das Monochlorhydrat des Diamins vor:

0,230 g Substanz gaben 0,177 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{14}N_2 . HCl$:	Gefunden:
$Cl = 19{,}03\%$.	$Cl = 19{,}00\%$.

[1]) B. XVIII, 1482.

Oxalsaures p-Äthyl-o-Toluylendiamin.

$(C_9H_{14}N_2)_2 . C_2O_4H_2$.

Dasselbe wird erhalten, wenn man die alkoholischen Lösungen der Base und Oxalsäure heiss zu einander gibt und noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Oxalat in kleinen weissen, gut ausgebildeten Nadeln ab. Dieselben wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Das Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser; leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich.

Die Analyse ergab folgende Werte:

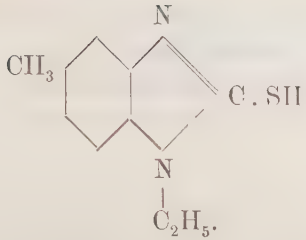
0,2 g Substanz gaben 0,5410 g CO_2 und 0,1360 g H_2O.

Berechnet für $(C_9H_{14}N_2) . C_2O_4H_2$:	Gefunden:
C = 61,54% ,	C = 61,50% ,
H = 7,69% .	H = 7,55% .

N-Äthyltoluylensulfoharnstoff.

Erhitzt man die alkoholische Lösung des p-Äthyl-o-Toluylendiamins mit Schwefelkohlenstoff ungefähr 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so scheidet sich schon beim Erkalten eine beträchtliche Menge des unter Schwefelwasserstoffentwickelung gebildeten Reaktionsproduktes in schwach gelb gefärbten Nadeln ab. Nach Beendigung der Reaktion wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff verjagt und der Harnstoff aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Er krystallisiert in prächtigen weissen, seideglänzenden, asbestartigen Nadeln, die bei 139° schmelzen und beständig gegen verdünnte Mineralsäuren sind.

Dieser Thioharnstoff, der durch Vereinigung von 1 Mol. Base mit 1 Mol. Schwefelkohlenstoff unter Austritt von 1 Mol. Schwefelwasserstoff entstanden ist, löst sich in verdünnter Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. Er besitzt also saure Eigenschaften und kann daher als eine Anhydroverbindung der Thiokohlensäure aufgefasst werden:



Analyse:

0,31 g Substanz gaben bei einer Schwefelbestimmung nach Carius: 0,3755 g $BaSO_4$.

0,185 g Substanz gaben 23,5 ccm N bei 11° C. und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S$:	Gefunden:
S = 16,66%,	S = 16,61%,
N = 14,62%.	N = 14,89%.

Äthenyläthyltoluylenamidin.

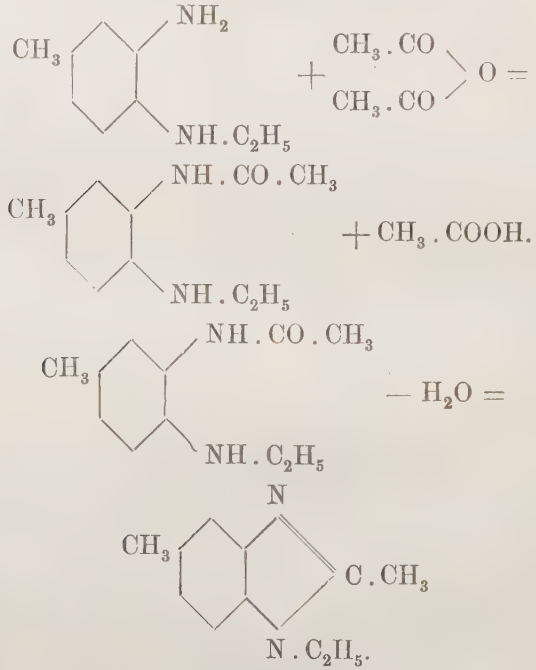
2 g p-Äthyl-o-Toluylendiamin wurden in Essigsäureanhydrit gelöst, wobei eine intensive dunkelrote Färbung und starke Wärmeentwicklung auftrat. Die Lösung wurde noch eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht und alsdann in Wasser gegossen. Nachdem die überschüssige Säure durch Sodalösung neutralisiert worden war, schied sich die Base als braungefärbtes Öl aus, welches nach kurzer Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Letztere wurde abfiltriert, auf Thon getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroïn. Er krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen, aus Benzol-Ligroïn in grossen wasserhellen Säulen vom Schmelzpunkt 165—166°.

Der Analyse gemäss haben Base und Essigsäure-Anhydrit in molekularen Mengen auf einander eingewirkt unter Bildung einer Acetylverbindung, welche durch

sekundäre Wasserabspaltung und Ringschliessung in eine Anhydrobase übergegangen ist.

Der Verlauf dieser Reaktion kann durch folgende Formelgleichung ausgedrückt werden:



Analyse:

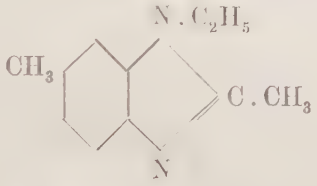
0,19 g Substanz gaben 0,5293 g CO_2 und 0,1378 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2$:	Gefunden:
C = 75,86%,	C = 75,95%,
H = 8,04%.	H = 8,05%.

Hübner[1]) erhielt ebenfalls ein Äthenyläthyltoluylenamidin durch Äthylierung des Äthenyltoluylendiamins, welches aber ganz abweichende Eigenschaften hat, z. B. einen um 70° niedrigeren Schmelzpunkt zeigt. Es geht daraus hervor, dass in dem Hübner'schen Amidin die

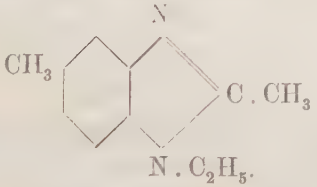
[1]) Ann. d. Chem. 310, 351.

an Stickstoff gebundene Äthylgruppe in Metastellung zum Methyl des Toluylendiamins stehen muss, dasselbe also mit dem von mir erhaltenen isomer ist:



Schmelzpunkt 93° (Hübner),

während die von mir erhaltene Base folgende Konstitution besitzt:



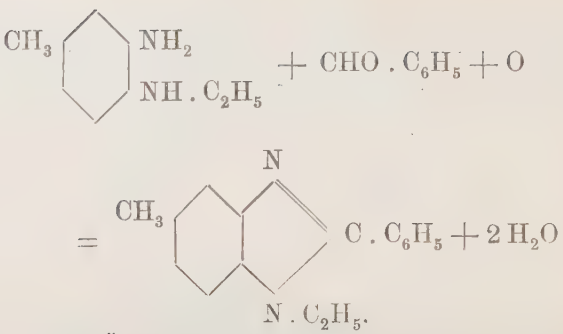
Schmelzpunkt 165—166°.

Einwirkung von Aldehyden auf p-Äthyl-o-Toluylendiamin.

Condensation mit Benzaldehyd.

Benzaldehyd und p-Äthyl-o-Toluylendiamin reagieren in molekularer Menge in wenig Alkohol gelöst unter starker Wärmeentwicklung auf einander, und die anfangs violett gefärbte Lösung geht in gelb über. Man erwärmt noch etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und fügt dann noch wenig Alkohol zu. Lässt man nun erkalten, so scheidet sich das Condensationsprodukt in kleinen gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren ihre Farbe vollständig verloren.

Der Analyse gemäss ist durch Austritt von Wasser und Oxydation zweier Wasserstoffatome eine Anhydrobase entstanden, während die intermediäre Dihydroverbindung nicht gefasst werden konnte.



N-Äthylbenzenyltoluylenamidin.

Die Base ist leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer löslich in Äther, Ligroïn und sehr schwer in Wasser; verdünnte Mineralsäuren bewirken keine Zerlegung, sondern nur Salzbildung.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1950 g Substanz gaben 0,5820 g CO_2 und 0,1230 g H_2O.

0,1740 g Substanz gaben 18 ccm N bei 16° C. und 738 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2$:	Gefunden:
C = 81,3%,	C = 81,4%,
H = 6,8%,	H = 7,0%,
N = 11,8%.	N = 11,7%.

Platindoppelsalz.

1 g N-Äthylbenzenyltoluylenamidin wurde in Alkohol gelöst und einige Tropfen Salzsäure und Platinchloridlösung zugegeben, worauf alsbald die Abscheidung des Doppelsalzes begann. Dasselbe wurde aus Alkohol, unter Zusatz von wenig Salzsäure, umkrystallisiert und in schönen goldgelben, glänzenden Blättchen erhalten.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

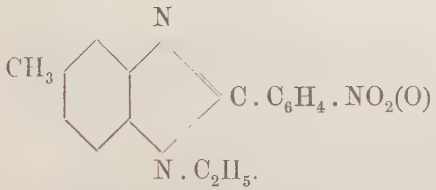
0,1875 g Substanz gaben 0,0412 g Pt.

Berechnet für $(C_{16}H_{16}N_2 . HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt = 22,00%.	Pt = 21,97%.

Condensation mit o-Nitrobenzaldehyd.

Orthonitrobenzaldehyd vereinigt sich mit der Äthylbase in derselben Weise wie Benzaldehyd. Man erhält eine Anhydrobase in Form kleiner gelber, warzenförmig vereinigter Nadeln, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol vereinigt wurden.

Die neue Base bildet schöne gelbe Krystalle, die bei 170° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer löslich in Ligroïn und unlöslich in Wasser. Gegen Mineralsäuren ist der Körper beständig. Seine Constitution wird durch folgende Formel ausgedrückt:

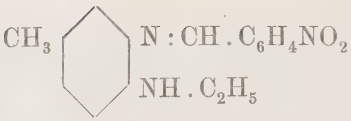


Die Analyse ergab folgendes Resultat:
0,1945 g Substanz gaben 0,4830 g CO_2 und 0,1102 g H_2O.
0,1420 g Subst. gaben 19ccm N bei 22° C. u. 745 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_2O_3$:	Gefunden:
C = 68,3%,	C = 67,7%,
H = 5,3%,	H = 6,2%,
N = 14,9%.	N = 14,8%.

Condensation mit p-Nitrobenzaldehyd.

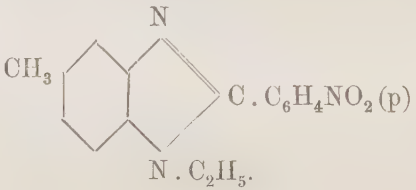
Paranitrobenzaldehyd vereinigt sich ebenfalls leicht und glatt unter Wasseraustritt mit p-Äthyl-o-Toluylendiamin in koncentrierter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Die anfangs violette Farbe geht nach und nach in rot über. Beim Erkalten schieden sich schöne rote seideglänzende Nadeln aus. Dieselben stellen die intermediäre Benzylidenverbindung



dar.

Werden die roten Krystalle jedoch mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert, so gehen sie unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in gelbe, derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 176° über. Dieselben sind gegen Mineralsäuren beständig. Sie lösen sich schwer in Benzol und Ligroïn, gar nicht in Wasser, sind dagegen in heissem Alkohol und Äther leicht löslich.

Die Konstitutionsformel dieser Base ist folgende:



N-Äthyl-p-Nitrobenzenyltoluylenamidin.

Analyse:

0,1230 g Substanz gaben 0,3090 g CO_2 und 0,0625 g H_2O.
0,1950 g Subst. gaben 25,5 ccm N bei 14° C. u. 730mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3O_2$:	Gefunden:
C = 68,3%,	C = 68,5%,
H = 5,3%,	H = 5,6%,
N = 14,9%.	N = 14,8%.

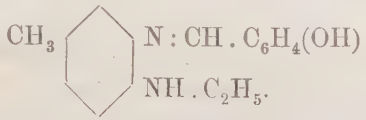
Condensation mit Salicylaldehyd.

Lässt man Salicylaldehyd auf p-Äthyltoluylendiamin einwirken, so erhält man einen intensiv gelb gefärbten Körper. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, wurde derselbe in langen goldgelben Nadeln erhalten, die bei 78° scharf schmelzen.

Diese Verbindung, die in Alkohol und Äther leicht, in Benzol und Ligroïn schwer löslich ist, zeigt nicht die

Beständigkeit der Anhydrobasen. Sie wird vielmehr durch verdünnte Mineralsäuren wieder in ihre Komponenten zerlegt; sie verhält sich also ganz wie eine Benzylidenverbindung und muss als solche aufgefasst werden.

Ihre Konstitutionsformel wäre demnach:



Die Analyse ergab Zahlen, die annähernd auf diese Formel stimmen:

0,1980 g Substanz gaben 0,5465 g CO_2 und 0,1335 g H_2O.
0,1425 g Subst. gaben 14,4 ccm N bei 22°C. u. 741 mm Druck.

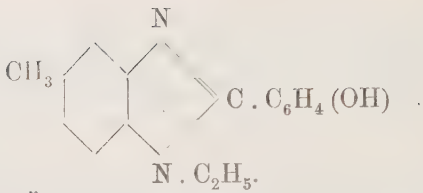
Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
C = 75,6%,	C = 75,3%,
H = 7,1%,	H = 7,4%,
N = 11,0%.	N = 11,2%.

Erhitzt man eine alkoholische Lösung dieser Benzylidenverbindung mit Quecksilberoxyd längere Zeit am Rückflusskühler, so verschwindet die gelbe Farbe vollständig und man erhält aus dieser Lösung kleine, wasserhelle Krystalle, welche aus Benzol-Ligroïn in gut ausgebildeten Nadeln krystallisieren.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroïn.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 112 und 116° C.

Verdünnte Mineralsäuren vermögen den Körper nicht zu spalten, so dass man wohl annehmen muss, dass unter dem oxydierenden Einfluss des Quecksilberoxyds die Benzylidenverbindung in eine Anhydrobase übergeführt worden ist, welcher folgendes Bild zukommt:



N-Äthyloxybenzenyltoluylenamidin.

Einwirkung von Benzoïn auf p-Äthyl-o-Toluylendiamin.

5 g p-Äthyl-o-Toluylendiamin wurden mit der berechneten Menge Benzoïn im Einschlussrohr 3 Stunden auf 140—150° erhitzt. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt in kleinen gelben Krystallen ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol vollkommen rein waren.

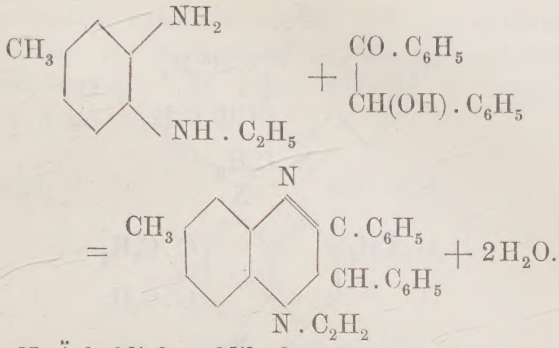
Der Körper fluoresciert in verdünnter alkoholischer oder Benzollösung prächtig gelbgrün. Mit koncentrierten Säuren bildet er tief rot gefärbte Salze, die auf Zusatz von Wasser dissociieren. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroïn und unlöslich in Wasser. Aus Alkohol krystallisiert er in kleinen gelben Blättchen, aus Benzol-Ligroïn in grossen derben Säulen. Schmelzpunkt 129°.

Analyse:

0,1960 g Substanz gaben 0,6090 g CO_2 und 0,1172 g H_2O.
0,2000 g Sust. gaben 15,2 ccm N bei 17° C. u. 745 mm Druck.

Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2$:	Gefunden:
C = 84,7%,	C = 84,7%,
H = 6,7%,	H = 6,6%,
N = 8,6%.	N = 8,6%.

Der Analyse zufolge haben sich Benzoin und p-Äthyltoluylendiamin in molekularer Menge unter Austritt von zwei Molekülen Wasser zu einem Dihydrochinoxalin vereinigt:



N-Äthyldiphenyldihydrotoluchinoxalin.

Oxydation des Äthyldiphenyldihydrotoluchinoxalins mit Eisenchlorid.

Zu der heissen alkoholischen Lösung des Dihydrochinoxalins gibt man einige Tropfen Salzsäure und fügt dann so lange Eisenchloridlösung hinzu, bis die rote Farbe der Lösung in gelb umschlägt. Man gibt noch einen kleinen Überschuss von Eisenchlorid zu, bis eine schwache Trübung entsteht, und lässt auf dem Wasserbad erkalten. Es scheidet sich hierbei eine eisenhaltige Verbindung ab, die in prächtigen, gelben, quadratischen Blättchen krystallisiert. Dieselbe ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt 155—160°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

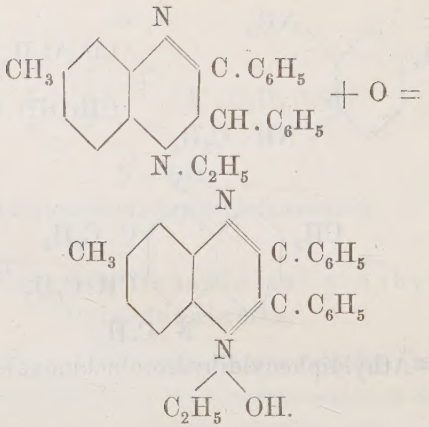
0,2600 g Substanz gaben 0,0410 g Fe_2O_3.

Berechnet für $C_{23}H_{21}N_2Cl.FeCl_3$:	Gefunden:
Fe = 10,7%	Fe = 11,0%

Nach den Untersuchungen von O. Fischer und M. Busch[1]) musste bei dieser Oxydation eine Azoniumbase von folgender Konstitution entstehen:

---

[1]) Berichte XXIV, 1870.



Um die freie Azoniumbase darzustellen, wurde das Eisensalz in Wasser gelöst, mit Ammoniak im Überschuss versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die prächtig gelbgrün fluorescierende, ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein gelbes, zähflüssiges Öl. Letzteres wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit Thierkohle gekocht.

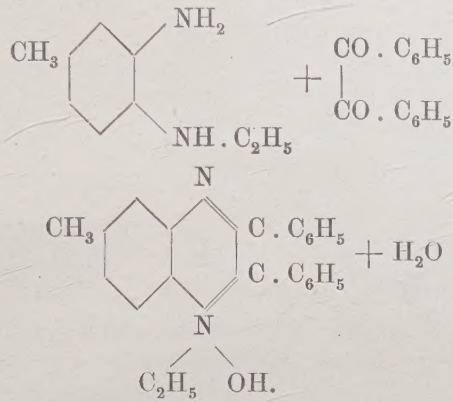
Obgleich hierbei eine reine, harzfreie Lösung erzielt wurde, war es doch nicht möglich, ein krystallisiertes Produkt daraus zu isolieren. Ebenso wenig gelang es mit Hilfe anderer Lösungsmittel, wie Methylalkohol, Benzol, Ligroïn, Gasolin, das Öl in feste Form überzuführen. Auch der Versuch, die Oxydationsbase in das Chlorhydrat überzuführen und aus demselben wieder abzuscheiden, ergab kein befriedigendes Resultat, so dass von weiteren Versuchen Abstand genommen wurde.

Die Base bildet mit Mineralsäuren beständige Salze, die in verdünnter, neutraler Lösung schön fluorescieren, und entspricht auch im übrigen ihr Verhalten vollständig dem der bisher bekannten Azoniumverbindungen.

Einwirkung von Benzil auf p-Äthyl-o-Toluylendiamin.

Nach den Untersuchungen von O. Witt musste bei der Einwirkung von Benzil auf p-Äthyltoluylendiamin

eine Azoniumbase entstehen, die mit der oben erwähnten Oxydationsbase des N-Äthyldiphenyldihydrotoluchinoxalins identisch ist, und deren Bildung in folgender Gleichung Ausdruck findet:



3 g Base wurden in Alkohol gelöst, die berechnete Menge Benzil und Salzsäure zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt. Das Erhitzen wurde solange fortgesetzt, bis eine Probe der Lösung mit Eisenchlorid keine Rotfärbung mehr gab. Alsdann wurde mit Wasser verdünnt, die Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbes, zähflüssiges Öl, welches genau dieselben Eigenschaften zeigte wie das durch Oxydation des Dihydrochinoxalins erhaltene Produkt.

Das Chlorhydrat dieser Azoniumbase gibt mit Eisenchlorid ein Eisensalz, welches mit dem oben beschriebenen identisch ist. Es besitzt denselben Schmelzpunkt 155 bis 160°.

Analyse:

1,4063 g Substanz gaben 0,0640 g Fe_2O_3.

Berechnet für $C_{23}H_{21}N_2Cl.FeCl_3$:	Gefunden:
Fe = 10,7%	Fe = 11,0%